

## Tema 4. Equilibrios ácido-base

Los ácidos y bases son sustancias conocidas desde la antigüedad. Su primera clasificación se hizo basándose en la observación de propiedades comunes: ácidos, bases y sales. Hoy día es muy conocido el análisis basado en reacciones ácido-base, y la aplicación de estas sustancias en todo tipo de industrias (siderúrgica, alimentación, curtidos, etc). Incluso suele tomarse como índice de desarrollo industrial de un país el nivel de producción de ciertos ácidos como sulfúrico y nítrico.

Por todo ello, es necesario conocer qué propiedades características tienen en común los ácidos y las bases, y también en qué se diferencian. ¿Por qué ciertas sustancias muestran estas propiedades?



En este tema estudiarás la **evolución histórica del concepto de ácido y de base**, desde su descripción experimental hasta las diferentes teorías que explican que algunas sustancias tengan carácter ácido y otras lo tengan básico.

Después del estudio cualitativo del carácter ácido-base de las sustancias, tratarás cuantitativamente estas reacciones introduciendo magnitudes que permiten comparar la fuerza ácida o básica de las diferentes sustancias según la teoría de Brönsted-Lowry, aplicando las leyes del equilibrio químico a sus disoluciones acuosas y comparando la fuerza de dos ácidos o de dos bases mediante la constante de su equilibrio de disociación ( $K_a$  ó  $K_b$ ).

Posteriormente verás la **escala de acidez más usada, el pH**, que permite cuantificar la acidez de una disolución acuosa, así como el funcionamiento de los indicadores para determinar de manera rápida y sencilla el pH (en la imagen puedes ver el cambio de color de uno de ellos).

Más adelante, utilizarás las  $K_a$  y  $K_b$  para determinar las **concentraciones de todas las especies químicas presentes en un equilibrio ácido-base** y calcular el valor del pH de las disoluciones, tanto de una sustancia como de una mezcla de sustancias.

También aprenderás a **determinar la pureza de una muestra sólida o la concentración de una disolución de ácido o de base**. Para ello, desarrollarás el procedimiento experimental llamado **valoración volumétrica**, que se basa en medir volúmenes de dos disoluciones, una de ácido y otra de base, de una de las cuales conoces la concentración para determinar la de la otra mediante una reacción de neutralización.

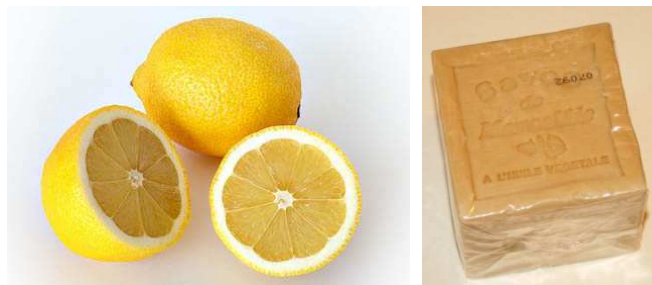


Por último, abordarás aspectos relacionados con **ácidos, bases y entorno**: producción de ácidos y bases, lluvia ácida, cuyos efectos puedes ver en la fotografía, y algunos aspectos biológicos del pH tales como la acidez de estómago o el pH de la sangre.

## 1. Modelos de ácidos y bases

En un principio, la **clasificación de las sustancias como ácidos o bases** se basó en la observación de una serie de **propiedades comunes que presentaban sus disoluciones acuosas**. Así, por ejemplo, el sabor agrio de ciertas sustancias fue lo que sugirió su primitiva clasificación como ácidos (del latín acidus, agrio).

Las bases antiguamente se llamaban álcalis (del árabe al kali, cenizas de planta), nombre que todavía se usa algunas veces para indicar bases o propiedades básicas. Este nombre se debe a que una de las bases más utilizadas, la sosa o carbonato de sodio, se obtenía de las cenizas de ciertas plantas.



En 1663, Boyle estableció una serie de propiedades experimentales comunes a todos los ácidos, que más tarde se completaron con las bases, que se recogen en la tabla siguiente.

	ÁCIDOS	BASES
Sabor	Ácido	Amargo
Sensación a la piel	Punzante o picante	Suaves al tacto
Colorantes vegetales (tornasol)	Rojo	Azul
Reactividad	Corrosivos Disuelven sustancias Atacan a los metales desprendiendo hidrógeno En disolución conducen la corriente eléctrica	Corrosivos Disuelven grasas. Al tratar grasas animales con álcalis se obtiene el jabón Precipitan sustancias disueltas por ácidos En disolución conducen la corriente eléctrica
Neutralización	Pierden sus propiedades al reaccionar con bases	Pierden sus propiedades al reaccionar con ácidos

Observa que la tabla anterior no da ninguna razón sobre esos comportamientos, dejando sin responder preguntas como qué es lo que determina el comportamiento de un ácido o una base, o cuáles son las características comunes, basadas en su constitución a escala de partículas, que explican sus propiedades.

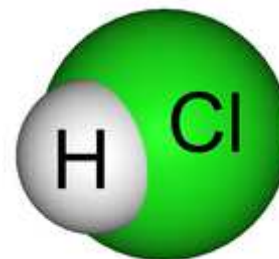
### Electrolitos

Los **electrolitos** son las sustancias que, disueltas en agua, producen disoluciones **conductoras de la electricidad**, debido a la presencia de iones en disolución, como sucede con muchas sustancias ácidas o básicas como el ácido clorhídrico, HCl, o el hidróxido de sodio, NaOH. Los no electrolitos son las sustancias que no poseen esa propiedad, como es el caso del etanol, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH.

### 1.1 Teoría de Arrhenius

A finales del siglo XIX, Arrhenius estudió la **disociación iónica** de los compuestos inorgánicos producida al disolverlos en agua, elaborando la teoría por la que en el año 1903 recibió el premio Nobel de Química.

Comprobó que había sustancias moleculares que en disolución conducían la corriente eléctrica; la razón debía ser que daban lugar a iones. Para ello, se han de romper enlaces covalentes polares y formarse iones. Esto les sucede a los ácidos y a algunas bases: se disocian originando iones. Además, hay bases como los hidróxidos que ya tienen iones en su constitución en estado puro, y esos iones son los mismos que hay cuando el hidróxido se disuelve.



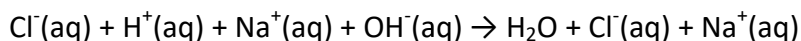
Arrhenius llegó a la conclusión de que las **propiedades características de las disoluciones acuosas de los ácidos se debían a los iones hidrógeno,  $H^+$** , mientras que las **propiedades típicas de las bases se debían a los iones hidróxido,  $OH^-$** , (también llamados hidroxilo u oxhidrilo). Para ello, propuso las siguientes definiciones:

### Ácidos y bases de Arrhenius

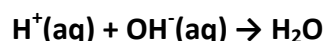
**Ácido** es una sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones hidrógeno,  $H^+$ .  
**Base** es una sustancia que en disolución acuosa se disocia produciendo iones hidróxido,  $OH^-$ .

### La reacción de neutralización

Con la teoría de Arrhenius se comprende fácilmente la capacidad de los ácidos y bases de neutralizar sus propiedades características entre sí, lo que se llama reacción de neutralización. El proceso debe suponer la desaparición de los iones característicos,  $H^+$  y  $OH^-$ , que se combinan para dar moléculas de agua. Así, por ejemplo, cuando se mezcla una disolución acuosa de ácido clorhídrico con otra de hidróxido de sodio, la reacción de neutralización puede escribirse en la forma:



Los iones  $Cl^-(aq)$  y  $Na^+(aq)$  prácticamente no han sufrido ninguna modificación: estos iones se encuentran igual que cuando se disuelve NaCl en agua y se suelen llamar **iones espectadores**. Por esa razón puede decirse que en la neutralización reaccionan un ácido y una base para dar sal y agua, por lo que la reacción de neutralización puede escribirse en la forma iónica neta:



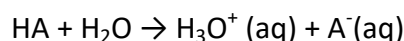
La reacción está muy desplazada hacia la derecha, es decir, **la neutralización es prácticamente total**. Además, justifica que la neutralización sea independiente del ácido y la base que reaccionan.

### Limitaciones de la teoría de Arrhenius

La teoría de Arrhenius **sólo es válida para disoluciones acuosas** (no se puede utilizar para disolventes distintos del agua), las bases deben tener OH en su molécula (esta teoría no puede explicar el carácter básico de sustancias como el  $NH_3$  o el  $Na_2CO_3$ ) y los ácidos deben tener H en su molécula y al disociarse en agua dar  $H^+$  (los iones hidrógeno o protones, debido a su pequeñísimo radio,  $10^{-13}$  cm, no existen como tales en disoluciones acuosas, sino que están fuertemente hidratados, originando iones hidronio,  $H_3O^+$ ).

## 1.2 Teoría de Brönsted- Lowry

Ya has visto que el protón no existe libre en disolución acuosa, y por lo tanto es incorrecto representar la disociación de un ácido mediante la reacción:  $HA \rightarrow H^+ + A^-$ . A partir de ahora designarás al protón en disolución acuosa como  $H_3O^+$  (aq), llamado ión oxonio o hidronio . Así pues, hay que escribir:



Esta reacción puede interpretarse como una transferencia de un protón  $H^+$  del ácido al agua.

En 1923, Brönsted y Lowry consideraron todas las reacciones ácido-base desde este punto de vista. Formularon de forma simultánea e independiente una nueva definición de ácidos y bases, más general que la de Arrhenius y que puede aplicarse a disolventes no acuosos.

### Ácidos y bases de Brönsted-Lowry

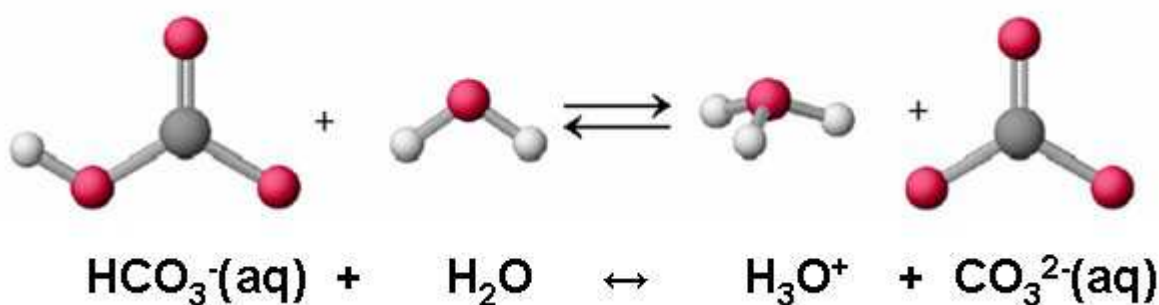
**Ácido** es una sustancia capaz de ceder un protón (a una base).

**Base** es una sustancia capaz de aceptar un protón (de un ácido).

Las **reacciones ácido-base** son **reacciones de transferencia de protones**.

	Ejemplos de ácidos de Brönsted y Lowry	Ejemplos de bases de Brönsted y Lowry
<b>Moleculares</b>	$HCl + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + Cl^-(aq)$ $H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + HSO_4^-(aq)$	$NaOH + H_2O \leftrightarrow Na^+ (aq) + OH^-(aq)$ $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ (aq) + OH^-(aq)$
<b>Aniones</b>	$HSO_4^-(aq) + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + SO_4^{2-}(aq)$ $HCO_3^-(aq) + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + CO_3^{2-}(aq)$	$HSO_4^-(aq) + H_3O^+ (aq) \leftrightarrow H_2SO_4 + H_2O$ $CO_3^{2-}(aq) + H_2O \leftrightarrow HCO_3^-(aq) + OH^-(aq)$
<b>En general</b>	$HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ (aq) + A^-(aq)$	$B + H_2O \leftrightarrow B^+ (aq) + OH^-(aq)$

Debes tener presente que sólo se puede hablar de ácido si hay una base y viceversa.



En la teoría de Brönsted y Lowry las sustancias consideradas ácidas en la teoría de Arrhenius continúan siendo ácidas, pero se hace evidente que para que el ácido se manifieste es necesaria la presencia de una base. Amplía el concepto de ácidos a partículas cargadas:  $HS^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $H_2PO_4^-$  y  $NH_4^+$  entre otros, pero presenta notables diferencias en el concepto de bases, ya que incluye moléculas neutras e iones, tales como amoníaco, aminas, ión carbonato, ión sulfuro o ión bicarbonato, cuyo comportamiento como bases era difícil de explicar en la teoría de Arrhenius.

Además, permite considerar reacciones ácido-base que no transcurren en medio acuoso y en las que no intervienen iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  (aq) y  $\text{OH}^-$  (aq), como es el caso de  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_3$ . Sin embargo, no vas a trabajar más que con disoluciones acuosas.

Esta teoría comprende prácticamente todas las sustancias que se comportan como bases, pero limita el concepto de ácido a las sustancias que contienen hidrógeno. En cambio, existen muchas sustancias que no contienen hidrógeno, por lo que no pueden ceder protones, y, sin embargo, se comportan experimentalmente como ácidos:  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc.

### Teoría de Lewis

Todavía es posible ampliar más el concepto de ácido y de base, de modo que incluya reacciones que transcurran sin transferencia de protones.

Al estudiar Lewis la distribución de los electrones en las moléculas de los ácidos y las bases, se dio cuenta de que la reacción de neutralización requería la formación de un enlace covalente coordinado (en lugar de que cada átomo aporte un electrón a la formación de un enlace covalente entre ellos, los dos electrones los aporta uno de los átomos).

En la reacción de neutralización  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  la base  $\text{OH}^-$  es un dador de electrones y el ácido  $\text{H}_3\text{O}^+$  un aceptor de electrones.

Así pues, de acuerdo con la teoría de Lewis, **un ácido es toda sustancia que puede aceptar un par de electrones y una base una sustancia que puede ceder un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado.**

### Comparación de teorías

En esta tabla tienes un resumen de las distintas teorías ácido-base:

	Arrhenius	Brönsted - Lowry	Lewis
<b>Teoría</b>	Teoría de la disociación o ionización en agua	Teoría protónica	Teoría electrónica
<b>Definición de ácido</b>	Dar iones $\text{H}^+$ en agua	<b>Dador de protones</b>	Aceptor par de electrones
<b>Definición de base</b>	Dar iones $\text{OH}^-$ en agua	<b>Aceptor de protones</b>	Dador par de electrones
<b>Reacción ácido base</b>	Formación de agua	<b>Transferencia protónica</b>	Formación de un enlace covalente coordinado
<b>Ecuación</b>	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	<b><math>\text{AH} + \text{B} \rightarrow \text{A}^- + \text{BH}^+</math></b>	$\text{A} + \text{:B} \rightarrow \text{A:B}$
<b>Limitaciones</b>	Aplicable únicamente a disoluciones acuosas. Los ácidos deben tener H y las bases OH	Aplicable únicamente a reacciones de transferencia de protones. Los ácidos deben tener H	Teoría general

La teoría más útil para las reacciones más habituales es la de Brönsted-Lowry, que es la que vas a utilizar de ahora en adelante.

## 2. Equilibrios de disociación de ácidos y bases

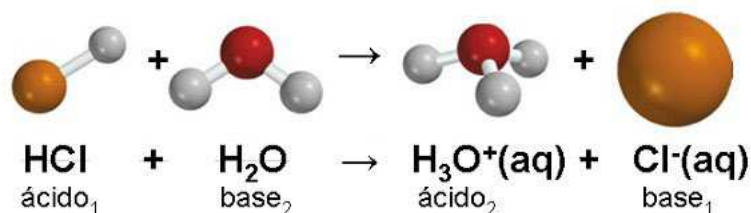
Los procesos ácido-base son reversibles. Así, cuando una sustancia HA se comporta como un ácido y cede un protón, el ión formado  $A^-$  puede aceptar un protón, actuando como una base, que se llama **base conjugada** del ácido. Análogamente, cuando una base (B) acepta un protón, se convierte en un ácido ( $BH^+$ ), puesto que puede volver a ceder el protón, y que se llama **ácido conjugado** de la base.



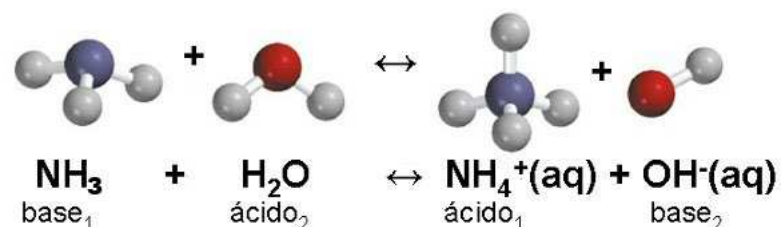
Por tanto, una reacción ácido-base se puede escribir en la forma general que ves en la imagen. Las especies de cada pareja,  $HA/A^-$  y  $BH^+/B$ , que toman parte en toda reacción ácido-base, reciben el nombre de **pares ácido-base conjugados**.

### Carácter relativo del concepto de ácido y de base. Sustancias anfóteras

Conviene tener en cuenta que la reacción reversible anterior estará más o menos desplazada en uno u otro sentido según los pares ácido-base que se enfrenten. Es decir, que el concepto de ácido o de base es relativo.



El agua frente al HCl se comporta como base y frente al  $NH_3$  se comporta como ácido, como puedes ver en la imagen.



Las sustancias que pueden comportarse como ácido o como base se llaman **anfóteras**.

### 2.1 Ácidos y bases fuertes y débiles

Seguro que sabes que el sulfamán (disolución de HCl bastante concentrada) es un ácido peligroso, mientras que el zumo de limón no, a pesar de ser también ácido: el HCl es un ácido fuerte mientras que el ácido cítrico es un ácido débil. Lo mismo sucede con las sustancias básicas: la sosa cáustica (hidróxido de sodio) es una base fuerte, mientras que el amoníaco es una base débil.



¿Qué significado tienen las palabras fuerte y débil referidas a un ácido o a una base? ¿Cómo se puede medir la fuerza de un ácido o una base?

De forma cualitativa y según la teoría de Arrhenius, un ácido o una base es fuerte cuando en disolución acuosa se encuentra totalmente disociado, mientras que es débil si el grado de disociación es pequeño.

De manera análoga, en la teoría de Brønsted-Lowry un ácido será fuerte cuando muestre una gran tendencia a ceder un protón, mientras que una base fuerte presentará una gran tendencia a aceptar un protón.

Si consideras un par ácido-base cualquiera **ácido**  $\leftrightarrow$  **base + protón** ( $HA \leftrightarrow A^- + H^+$ ) y el ácido es un ácido fuerte al tener mucha tendencia a ceder un protón, necesariamente su base conjugada deberá tener poca tendencia a captar protones, por lo que será una base débil. Recíprocamente, si el ácido se comporta como un ácido débil, su base conjugada deberá tener mucha tendencia a captar protones, por lo que será una base fuerte.

### Ácidos y bases fuertes y débiles

En la tabla siguiente tienes los ácidos y bases fuertes y débiles que debes saber. En los demás casos, podrás saber si una sustancia es ácido o base débil porque te darán la constante de equilibrio.

Ácido fuerte	Ácido débil	Base fuerte	Base débil
HCl	CH <sub>3</sub> COOH (HAc)	NaOH	NH <sub>3</sub>
HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Hidróxidos	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S		

### Fuerza de ácidos y bases

El carácter ácido o básico de una sustancia es relativo, dependiendo de la sustancia con la que se compare. La fuerza de un ácido o de una base también es relativa y depende de la sustancia de referencia.

Se ha elegido el agua para determinar si una sustancia es ácida o básica, midiendo su fuerza relativa al agua.

**Si el ácido o la base son fuertes, su disociación se escribe con  $\rightarrow$ , y si son débiles con  $\leftrightarrow$ .**

## 2.2 Constantes y grado de disociación

De una manera cuantitativa, la fuerza de un ácido (o de una base) puede expresarse mediante el valor de la constante del equilibrio de reacción de dicho ácido (o base) con agua.

Así, para el caso general de un ácido HA el proceso es:  $HA + H_2O \leftrightarrow A^-(aq) + H_3O^+(aq)$

$$K_c = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

En disoluciones acuosas diluidas, que son las que se manejan habitualmente, la concentración del agua permanece prácticamente constante: la concentración del agua pura es de 55,555 mol/L, y el ácido es débil se disocia poco (por ejemplo, el 1% de una concentración inicial de ácido 0,1 mol/L, es decir, 0,001 mol). Por tanto, la concentración de agua en el equilibrio sería de 55,555-0,001=55,554 mol/L, por lo que, a efectos de cálculo, la concentración de agua se considera constante e igual a la del agua pura, 55,555 mol/L).

En consecuencia, su valor puede incluirse en la constante de equilibrio, con lo que resulta:

$$K_c[H_2O] = K_a = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Esta constante  $K_a$  se llama constante de disociación o de ionización (a veces **constante de acidez**), y mide cuantitativamente la fuerza del ácido HA respecto al agua. Cuanto mayor sea el valor de  $K_a$ , mas fuerte será el ácido (y más débil su base conjugada A<sup>-</sup>).

De forma análoga se procede para la fuerza de una base B:

$$K_b = \frac{[B^+][OH^-]}{[B]}$$

siendo  $K_b$  la constante de disociación o de ionización de una base (constante de basicidad), que mide la fuerza de una base.

### Grado de disociación

En términos de equilibrio químico, un ácido o una base es fuerte si su equilibrio de disociación está totalmente desplazado a la derecha, en el sentido de la ionización.

Se suele utilizar el grado de disociación, que es el porcentaje de sustancia disociada. Si  $x$  es la concentración disociada y  $c_0$  la concentración inicial de sustancia, el grado de disociación es:

$$\alpha = \frac{x}{c_0} 100$$

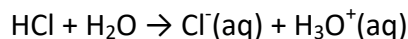
Los ácidos fuertes como HCl, HNO<sub>3</sub> o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, están disociados prácticamente en un 100% en disoluciones acuosas no demasiado concentradas.

Se podría concluir que estos ácidos tienen la misma fuerza. Sin embargo, esto no parece muy razonable si tienes en cuenta las notables diferencias que existen en la estructura molecular de estos ácidos. La razón de esta apariencia reside en el hecho de que el agua se comporta frente a estos ácidos como una base fuerte y retiene con intensidad el protón que le han cedido, originando así una transferencia prácticamente total del mismo. En este sentido, el agua nivela las fuerzas de los llamados ácidos fuertes en disolución acuosa y decimos, por ello, que es un **disolvente nivelador** de la fuerza de los ácidos.

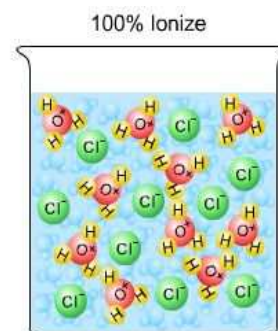
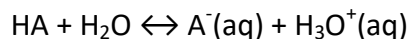


Un ácido o base es tanto más débil cuanto menor es el grado de ionización. En los ácidos o bases muy débiles, el grado de ionización puede ser menor del 1%.

En la simulación puedes ver que el HCl está totalmente ionizado, de acuerdo con el proceso



mientras que HA está ionizado en una proporción pequeña: en la simulación solamente se ve a dos moléculas que se ionizan, transfiriendo protones según el proceso

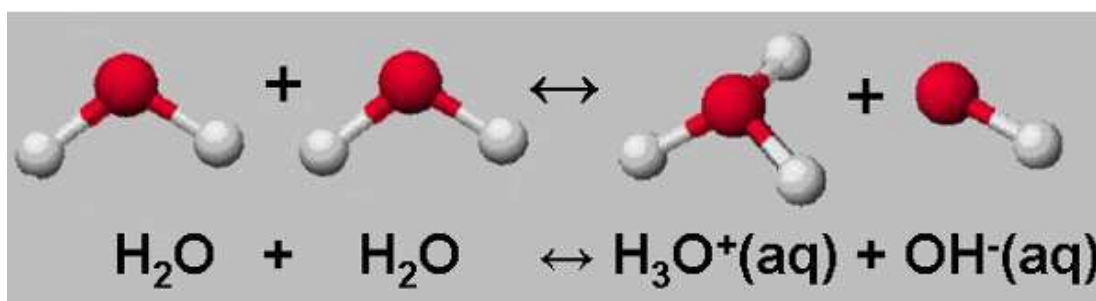


### Ácidos y bases fuertes y débiles

Son fuertes si el grado de disociación es del 100%, y débiles si es menor, siendo frecuente que sea del orden del 1%.

## 3. Equilibrio iónico del agua

Aunque se dice que el agua pura es una sustancia no conductora de la electricidad, en realidad tiene una conductividad muy pequeña, que puede medirse con aparatos muy sensibles. Esta conductividad indica que en agua pura deben existir iones, pero en concentraciones muy pequeñas. Esto significa que el agua debe estar disociada en la forma que se ve en la imagen, proceso conocido como **autoionización** del agua:



Teniendo en cuenta que la concentración del agua es prácticamente constante (1000 gramos de agua por litro y 18 gramos por mol son 55,555 mol/litro), puede incluirse en la constante de equilibrio, que se expresa entonces en la forma:

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

Esta constante,  $K_w$ , se llama **producto iónico del agua**. Vas a suponer que siempre trabajas con agua y con disoluciones a  $25^\circ\text{C}$ .

Para que te hagas una idea, se ionizan solamente 2 de entre 555 millones de moléculas de agua. En consecuencia, la reacción contraria, la **neutralización entre los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$  para formar agua se realizará de forma prácticamente total**.

Fíjate en que **en agua pura las dos concentraciones iónicas deben ser iguales**, al formarse igual cantidad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  que de  $\text{OH}^-$ , siendo cada una de  $10^{-7} \text{ mol/L}$ , ya que su producto es de  $10^{-14}$ .

Al disolver un ácido en agua pura, la disolución se vuelve ácida, y ya no es cierto que  $[\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ : como el ácido aporta iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  a la disolución, aumentará la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  (será mayor de  $10^{-7}$ ), con lo cual el equilibrio de disociación del agua se desplazará hacia la izquierda, de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Por tanto, disminuirá la  $[\text{OH}^-]$  (se hará menor que  $10^{-7}$ ), de tal forma que el producto de ambas concentraciones,  $K_w$ , permanezca constante.



Esta influencia que ejercen los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  sobre la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  es un caso particular del fenómeno que ya conoces llamado efecto del ión común. En este caso, el  $\text{H}_3\text{O}^+$  es el ión común entre el agua y el ácido: al aumentar la  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , disminuye la autoionización del agua.

De forma análoga, si en agua pura se disuelve una base (disolución básica), aumentará la concentración de iones  $\text{OH}^-$  y disminuirá, en la misma proporción, la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$ , de forma que  $K_w$  también permanezca constante.

#### Disoluciones acuosas son neutras, ácidas o básicas

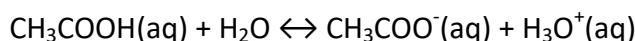
Disolución acuosa	A cualquier temperatura	A 25 °C, en mol L <sup>-1</sup>
Neutra	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$
Ácida	$[\text{H}_3\text{O}^+] > [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] > 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] < 10^{-7}$
Básica	$[\text{H}_3\text{O}^+] < [\text{OH}^-]$	$[\text{H}_3\text{O}^+] < 10^{-7}$ $[\text{OH}^-] > 10^{-7}$

Fíjate en que ni  $[\text{OH}^-]$  ni  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  pueden ser cero, ya que entonces sería  $K_w = 0$ . Esto significa que en disoluciones ácidas siempre hay presentes iones  $\text{OH}^-$ , aunque en una concentración muy pequeña, y lo mismo ocurre con los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  en disoluciones básicas.

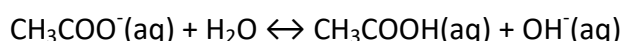
#### Las constantes en los pares ácido-base conjugados

La relación existente entre  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  en disolución acuosa también relaciona las constantes de acidez,  $K_a$ , y de basicidad,  $K_b$ , de cualquier par ácido-base conjugados.

Observa las expresiones en el par ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) y su base conjugada, ión acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).



$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$



$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]}$$

$$K_a K_b = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+][CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COOH][CH_3COO^-]} = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a}$$

Esta relación permite calcular  $K_b$  a partir de  $K_a$ , o viceversa. Por ello, hay tablas con valores de la constante de acidez o basicidad de las sustancias, pero no de sus bases o ácidos conjugados.

#### 4. Concepto, escala y medida del pH

Para establecer cuantitativamente la acidez o basicidad de una disolución, en lugar de usar las concentraciones de  $OH^-$  o  $H_3O^+$  resulta más cómodo usar su logaritmo cambiado de signo, llamado pOH y pH respectivamente: es más sencillo decir que el pH de una disolución es 4 que decir que su concentración e iones hidronio es  $10^{-4}$ .

$$pH = -\lg [H_3O^+] \quad pOH = -\lg [OH^-]$$

El cambio de signo se hace con el fin de que el pH sea un número positivo (aunque no siempre, sí en la mayoría de los casos).

¿Y si se sabe el pH de una disolución y se quiere saber la concentración de iones hidronio? En ese caso hay que hacer la operación inversa, de manera que:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

La idea de la escala de pH, esto es, de tomar el logaritmo decimal cambiado de signo, se ha generalizado no solo para expresar la concentración de otros iones, sino también de constantes de equilibrio, sobre todo cuando son pequeñas. Así, por ejemplo, se utiliza con mucha frecuencia la notación:  $pK_a = -\log K_a$ .

Hay que señalar que **el pH se indica** con dos cifras decimales como máximo, ya que la sensibilidad de los métodos experimentales de determinación no permite determinar con precisión la tercera. En las situaciones que debes resolver, **con una sola cifra decimal** es suficiente.



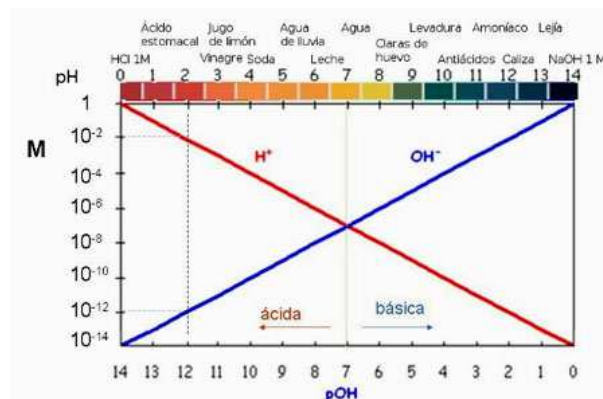
El pH se mide utilizando medidores de pH (pHmetros), como el que se ve en la imagen. Son aparatos digitales que se introducen en la disolución y directamente dan el valor del pH. El fundamento de su funcionamiento lo verás al estudiar la electroquímica.

La forma más sencilla, pero que proporciona resultados menos precisos, es utilizar **papel pH**. Se trata de un papel que toma un color distinto y característico según cuál sea la acidez o basicidad de la disolución. Para hacer la medida, simplemente se moja un trozo de papel con la disolución, y pasados unos momentos se compara con la escala de colores que ves en la imagen.



Conviene que tengas presente que, debido al cambio de signo en el logaritmo, la escala de pH va en sentido contrario al de la concentración de iones  $H_3O^+$ : es decir, que el pH de una disolución aumenta a medida que disminuye la  $[H_3O^+]$ , o sea, la acidez.

En la imagen puedes hallar la relación entre el pH el pOH y las concentraciones molares de  $[H_3O^+]$  y de  $[OH^-]$ . Observa que a un pH=2 le corresponde una  $[H_3O^+] = 10^{-2}$  M, un pOH 12 y una  $[OH^-] = 10^{-12}$  M.



### pH y pOH

**La suma del pH y el pOH es 14.** Se deduce tomando logaritmos y cambiando de signo en la expresión del producto iónico  $10^{-14} = [H_3O^+][OH^-]$ .

### Filología y pH

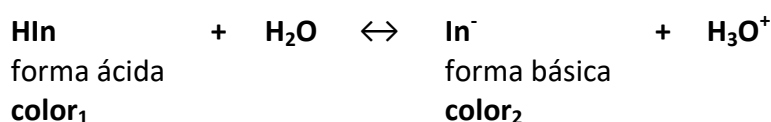
El concepto de pH lo propuso Sørensen en 1909. Era el encargado de los laboratorios de la cerveza Carlsberg, y estudiando los efectos de la acidez en el funcionamiento de las enzimas que hacen fermentar la cerveza vio la necesidad de una medida clara y bien definida de la acidez.

Aunque se han hecho muchas interpretaciones posteriores del significado de la p (potencia de hidrógeno, potencial electroquímico, etc), lo cierto es que Sørensen utilizó las letras p y q en las ecuaciones que planteó al definir el pH, sin darles ningún significado especial, relacionándolo con la concentración de  $H^+$ , y escribiendo el término como pH, y no Ph, ni ph.

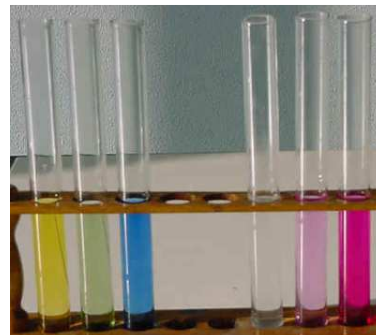
## 5. Indicadores

Los indicadores ácido-base son sustancias que experimentan un cambio de color apreciable al variar suficientemente el pH de la disolución en que se encuentran. Desde el punto de vista molecular, son ácidos o bases débiles que se caracterizan por tener distinto color el ácido que su base conjugada. Se trata de disoluciones de ciertos colorantes orgánicos de estructura compleja.

Para explicar el mecanismo de funcionamiento de estos indicadores, considera el indicador HIn (ácido débil), que en disolución acuosa establece el siguiente equilibrio:



Como en agua coexisten los dos especies químicas, HIn de color<sub>1</sub> y In<sup>-</sup> de color<sub>2</sub>, resulta que se ve el color de la mezcla de ambas, dependiendo de las cantidades relativas que haya de una forma o de la otra. Ahora bien, en disoluciones ácidas, al ser grande la [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>], el equilibrio anterior está muy desplazado hacia la izquierda, con lo que hay mucha cantidad de HIn y poca de In<sup>-</sup>, con lo que dominará el color de la forma ácida, color<sub>1</sub>.



¿Qué ocurrirá al añadir una base a la disolución? Se combinará con los iones [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] y se reducirá mucho su concentración. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, con lo que el indicador vira al color<sub>2</sub>.

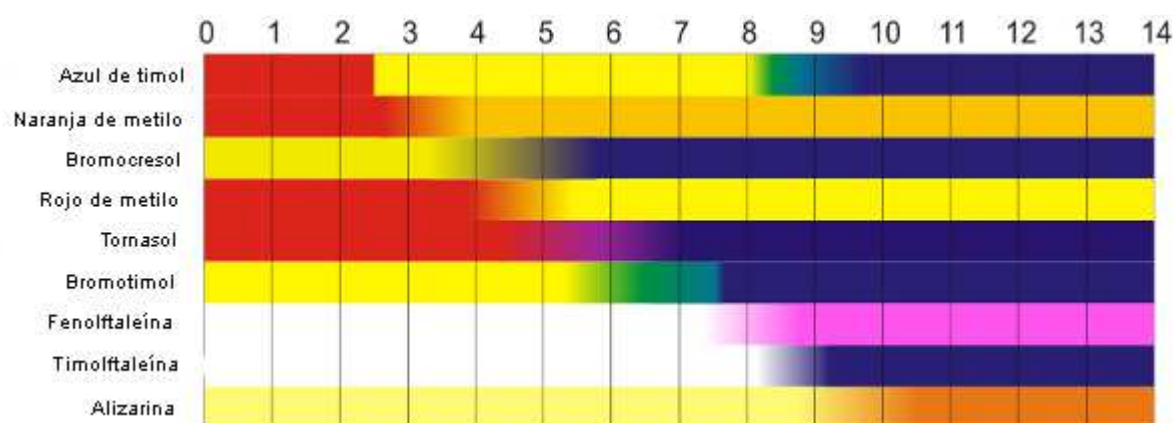
Para que se aprecie bien el cambio de color, las concentraciones de la forma ácida, HIn, y de la forma básica, In<sup>-</sup>, deben ser suficientemente diferentes (unas diez veces mayor una que otra). Para ello es necesario que cambie bastante la [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>]. Es decir, que el cambio de color se produce en un intervalo de pH de entre una y tres unidades de pH.

En la imagen puedes ver el cambio de color del azul de bromotimol a la izquierda, y de la fenolftaleína a la derecha, en disoluciones ácida, neutra y básica, respectivamente.

## 5.1 Medida del pH

Cada indicador tiene un **intervalo de viraje característico**, es decir, un entorno más o menos reducido de unidades de pH dentro del cual se realiza el cambio de color. Un indicador es tanto más útil cuanto menor es su intervalo de viraje y de forma más clara tiene lugar el cambio de color.

En la imagen puedes ver algunos indicadores ácido-base junto con su intervalo de viraje y el color que presentan en su forma ácida y básica.



### Medida del pH utilizando indicadores

El pH de una disolución se puede medir aproximadamente utilizando indicadores. Para ello, hay que preparar varias muestras de la disolución en tubos de ensayo, y añadir a cada uno unas gotas de indicador. Según el color que toma cada uno se puede ir acotando el valor del pH de la disolución hasta aproximadamente una unidad.

### El intervalo de viraje de los indicadores

Considerando un indicador que es ácido débil,  $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{In}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ , la constante de acidez es:

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]}$$

Si tomas logaritmos, cambias de signo y despejas, obtienes que:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Si la concentración de una de las formas es 10 veces la de la otra, su color se verá de forma clara. Cuando  $[\text{In}^-] = 10 [\text{HIn}]$ , el logaritmo del cociente es 1, y si  $[\text{HIn}] = 10 [\text{In}^-]$ , el logaritmo es -1.

Por tanto, puedes escribir que:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$$

En resumen, si la relación de concentraciones está dentro del intervalo en que una es menor de diez veces la otra, el color no está totalmente definido, y el indicador se encuentra en la zona de viraje, que tiene una anchura de dos unidades de pH (el  $\text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ ).

Con la expresión del pH también puedes ver **por qué los indicadores cambian de color en diferentes zonas de pH**: el bromotimol vira sobre 7, mientras que el naranja de metilo lo hace sobre 3. El punto medio de la zona de viraje corresponderá al color intermedio, que se dará cuando las concentraciones de las dos formas sean iguales, con lo que  $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$ . Como las constantes de acidez (o basicidad) son distintas para los diferentes indicadores, viran en zonas de pH diferentes.

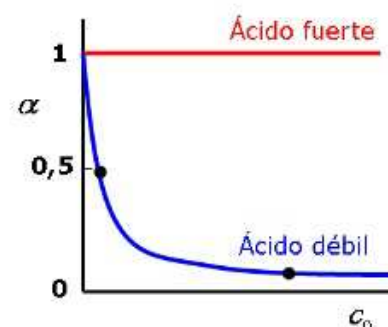
Por último, fíjate en el azul de timol, que tiene **tres colores diferentes** -rojo, amarillo y azul- con **dos zonas de viraje**. Necesariamente deberá tener tres formas con colores distintos, para lo que deberá ser un ácido con dos protones,  $\text{H}_2\text{In}$ , que da lugar a  $\text{HIn}^-$  en una primera ionización, y  $\text{In}^{2-}$  en una segunda fase.

## 6. El pH de disoluciones de ácidos y bases

Ya sabes que los ácidos y las bases fuertes están disociados totalmente, mientras que si son débiles el grado de disociación es pequeño.

Pero ¿esto es cierto siempre? En las disoluciones de HCl muy concentradas, el grado de disociación no es del 100%, porque se forman pares iónicos debido a la elevada concentración de iones en la disolución, que hace que estén muy cerca y se unan. En las disoluciones con las que vas a trabajar, con concentraciones del orden de 1 mol/L o menos, la disociación es total, y no tendrás en cuenta la existencia de pares iónicos.

Por otro lado, en los ácidos o bases débiles se observa que el grado de ionización es mayor cuanto menor es la concentración de la sustancia. Para ello, no hay más que determinar la composición en el equilibrio, sabiendo la concentración de la disolución de ácido y la constante de equilibrio.



Fíjate en la gráfica y verás que el grado de disociación se acerca a la unidad (el 100%) a concentraciones muy pequeñas, mientras que en el ácido fuerte siempre es la unidad (si la concentración no es muy grande, como ya has visto).

Para realizar un tratamiento exacto del equilibrio de un ácido o de una base débil es necesario considerar también el equilibrio de disociación del agua, que presenta el efecto del ión común con el ácido o la base a través de los iones  $H_3O^+$  ó  $OH^-$ . En ambos casos, aun siendo débil el ácido podrás despreciar la concentración inicial iónica del agua ( $10^{-7}$ ). De todos modos, al obtener el resultado final puedes comprobar que la aproximación que has hecho es correcta.

### El equilibrio ácido-base en ácidos polipróticos

Algunos ácidos débiles son polipróticos, esto es, contienen más de un átomo de hidrógeno ionizable. Dichos ácidos se ionizan en etapas con una constante de equilibrio para cada una de ellas. Por ejemplo, el ácido fosfórico, un componente habitual de los refrescos de cola, es un ácido triprótico:



El comportamiento del ácido fosfórico es típico de todos los ácidos polipróticos:

- Los aniones intermedios formados ( $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ) son especies anfóteras y producen un ión  $H_3O^+$  en la siguiente etapa.
- La constante de equilibrio del ácido va decreciendo en cada etapa sucesiva:  $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ .

## 6.1 Determinación del pH de ácidos y bases fuertes

### Ácidos fuertes

Un ácido se considera fuerte si su constante de disociación  $K_a$  es muy elevada. En este caso se puede considerar que la reacción de transferencia de protones es total, es decir, el ácido está totalmente disociado.

Si la concentración inicial del ácido es mayor de  $10^{-6}$  M, se desprecia la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  aportada por el agua (alrededor de  $10^{-7}$  M), que es muy pequeña comparada con la del ácido. Además, según el principio de Le Chatelier, la disociación del agua es menor por la presencia de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  aportados por el ácido.

La concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  y el pH se calculan fácilmente a partir de la concentración inicial del ácido.

### Bases fuertes

Una base cuyo valor de  $K_b$  es muy elevado se denomina fuerte. Puede considerarse que toda la base está disociada. Para calcular la concentración de  $\text{OH}^-$  se realizan aproximaciones similares a las que se hacen con los ácidos.

## 6.2 Determinación del pH de disoluciones de ácidos y bases débiles

En las imágenes puedes ver disoluciones de ácido acético, en forma de vinagre comercial, y de amoníaco, como disolución limpiadora, los dos ejemplos típicos de ácido débil y de base débil. ¿Cómo se calcula su pH?

### Ácidos débiles

Si la constante de equilibrio  $K_a$  es pequeña, el ácido es débil. El ácido HA está parcialmente disociado, y en el equilibrio habrá HA,  $\text{A}^-$  y  $\text{H}_3\text{O}^+$ , cuyas concentraciones están relacionadas mediante  $K_a$ .

Para calcular el valor de las concentraciones en el equilibrio y determinar el pH se hacen dos aproximaciones:

- Si  $K_a > K_w$  se puede despreciar la cantidad de  $\text{H}_3\text{O}^+$  aportada por el agua.
- Si  $c_0 > K_a$  se puede despreciar la cantidad de ácido disociado debido al pequeño valor de  $K_a$ ,  $[\text{HA}]_{\text{eq}} \approx c_0$ .



### Bases débiles

Si el valor de la constante  $K_b$  es pequeño la base es débil. La base B está parcialmente disociada y en el equilibrio habrá B,  $\text{BH}^+$  y  $\text{OH}^-$ , cuyas concentraciones están relacionadas mediante  $K_b$ .

Para determinar el pH se hacen también las mismas aproximaciones que para el caso del ácido débil:

- Si  $K_b > K_w$  se puede despreciar la cantidad de  $\text{OH}^-$  aportada por el agua.
- Si  $c_0 > K_b$  se puede despreciar la cantidad de base disociada debido al pequeño valor de  $K_b$ ,  $[\text{B}]_{\text{eq}} \approx c_0$ .

### Planteamiento de los equilibrios

Tienes que escribir el equilibrio del ácido o de la base, anotar los datos de composición inicial y en el equilibrio y pasarlos a la expresión de la constante de equilibrio para determinar las magnitudes que tengas que calcular.



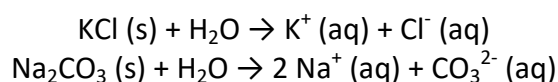
### Resolución de equilibrios ácido-base

Fíjate en que son tres datos o conjuntos de datos (composición inicial, composición en el equilibrio y constante de equilibrio), de los que conociendo dos puedes calcular el tercero.

## 7. El pH de disoluciones de sales

Las disoluciones de algunas sales neutras (que no contienen H ni grupos OH), contrariamente a lo que podrías suponer a primera vista, presentan carácter ácido o básico. Así, por ejemplo, cuando se disuelve en agua acetato de sodio, la disolución resultante es básica. En cambio, la disolución de cloruro de amonio es ácida. ¿Cómo puedes explicar el distinto comportamiento de estas disoluciones?

Cuando una sal soluble se disuelve en agua, sus iones se liberan de la red cristalina:



Muchos iones son ácidos o bases de Brønsted-Lowry y reaccionan con el agua cediendo o aceptando protones. De hecho, muchas veces el soluto utilizado para preparar una disolución ácida o básica es una sal.

El comportamiento ácido o básico de las disoluciones acuosas de sales neutras se debe a que al menos uno de los iones de la sal reacciona con el agua, lo que recibe el nombre de **hidrólisis**. Literalmente, hidrólisis significa "rotura por medio del agua".

En la teoría de Brønsted-Lowry, la hidrólisis es simplemente una reacción del tipo ácido-base, en la que un anión (base) reacciona con el agua (que actúa como ácido), o bien un catión (ácido) reacciona con el agua (que actúa como base). Por ello, aunque se conserva por tradición el nombre de hidrólisis, ésta no requiere un tratamiento especial desde el punto de vista teórico.

### ¿Cómo puedes predecir si la disolución en agua pura de una determinada sal será ácida, básica o neutra?

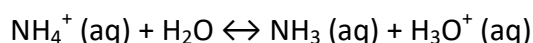
1. Determina qué efecto tendrá el catión sobre el pH de la disolución.
2. Determina qué efecto tendrá el anión sobre el pH de la disolución.
3. Decide cuál de los efectos anteriores es el predominante (no te vas a encontrar con casos en los que los dos iones se hidrolicen).

### 7.1 Equilibrios de hidrólisis

Ya has visto antes (3. Equilibrio iónico del agua) la relación entre las constantes de acidez y de basicidad en un par ácido-base conjugados, de manera que su producto es  $K_w$ ,  $10^{-14}$ . Ahora vas a utilizar esas relaciones al considerar la hidrólisis de iones que se transforman en ácidos o bases débiles. La constante de acidez o basicidad del ión recibe el nombre de **constante de hidrólisis**,  $K_h$ .

### Hidrólisis de un catión

En las sales de amonio, por ejemplo, el catión es el ion  $\text{NH}_4^+$ . Este ión es un ácido de Brønsted capaz de ceder un protón. La reacción de este ión con el agua (hidrólisis del ion amonio) produce, pues, iones hidronio:



$$K_h (\text{NH}_4^+) = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{K_w}{K_b (\text{NH}_3)}$$

En general, **cualquier catión cuya base conjugada sea débil tendrá, en mayor o menor medida, caracter ácido.**

Si la base conjugada es fuerte no hay hidrólisis, ya que es más estable el catión que el hidróxido; es lo que sucede con  $\text{Na}^+$  y  $\text{NaOH}$ .

### Hidrólisis de un anión

Al disolver  $\text{KCl}$  en agua, el anión liberado, ion  $\text{Cl}^-$ , es la base conjugada del  $\text{HCl}$ . Por ser éste un ácido fuerte, el ión  $\text{Cl}^-$  será una base muy débil y no aceptará protones del agua. Por tanto, el  $\text{Cl}^-$  no se hidroliza para dar lugar a  $\text{HCl}$ . Los aniones de todos los ácidos fuertes ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) se comportan de un modo similar.

Sin embargo, si disuelves  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , el anión liberado, el ion  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , es la base conjugada del  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Dado que éste es un ácido débil, el ión  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  tiene cierta tendencia a captar un protón, incluso de un ácido tan débil como el agua, estableciéndose el equilibrio:



$$K_h (\text{CH}_3\text{COO}^-) = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_w}{K_a (\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Los iones  $\text{OH}^-$  producidos hacen que la disolución sea básica. En general, todo anión de un ácido débil será más o menos básico.

**Un anión cuyo ácido conjugado sea débil se hidroliza dando iones  $\text{OH}^-$ . Un anión cuyo ácido conjugado sea fuerte no se hidroliza.**

### Tipo de sal y pH

Hay cuatro tipos de sales, dependiendo de si el ácido o la base que las han producido por neutralización son fuertes o débiles.

Ácido	Base	Ejemplo	Ión que se hidroliza	pH al añadir a agua pura
Fuerte	Fuerte	$\text{NaCl}$	Ninguno	7
Fuerte	Débil	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4^+$	Ácido
Débil	Fuerte	$\text{CH}_3\text{COONa}$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	Básico
Débil	Débil	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	$\text{NH}_4^+$ y $\text{CH}_3\text{COO}^-$	Depende de qué ión se hidrolice más

## 8. Disoluciones reguladoras del pH

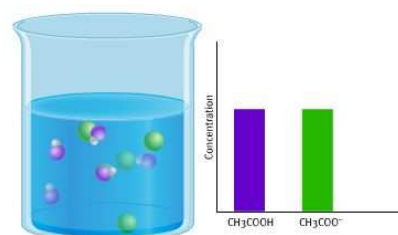
En general, el pH de las disoluciones varía bruscamente al añadir ácidos o bases. Incluso añadiendo cantidades pequeñas a disoluciones de pH intermedio, las variaciones pueden ser muy apreciables, de varias unidades de pH.

También cambia el pH al diluir, pero en este caso el efecto es mucho menor: al aumentar el volumen diez veces, la concentración se reduce a la décima parte, pero el logaritmo disminuye solamente una unidad, y la variación de pH es 1.

Sin embargo, hay disoluciones que se caracterizan porque su pH permanece prácticamente invariable tanto por dilución como por adición de cantidades moderadas de ácido o de base. Estas disoluciones se llaman **reguladoras, amortiguadoras o tampon**.

Una disolución reguladora debe contener una concentración relativamente grande de un ácido para reaccionar con los iones  $\text{OH}^-$  que se le añadan, y también debe contener una concentración suficiente de una base para neutralizar los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  que se le agreguen. Además, los componentes ácido y básico del amortiguador no deben consumirse entre sí en una reacción de neutralización. Estos requisitos se satisfacen con un par ácido-base conjugados.

En la práctica se preparan mezclando, en concentraciones elevadas, un ácido débil (o una base débil) y una de sus sales que contenga su base conjugada, (o su ácido conjugado): ácido acético + acetato de sodio, amoníaco + cloruro de amonio, ácido cianhídrico + cianuro de potasio, etc.



The simulation interface shows two icons: a purple sphere for Acetic Acid ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) and a green sphere for Acetate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ). Below the icons are two buttons: 'Add Strong Acid,  $\text{H}^+$ ' and 'Add Strong Base,  $\text{OH}^-$ '.

Fíjate en la simulación y verás que al añadir  $\text{H}^+$  o  $\text{OH}^-$  el acetato se transforma en ácido acético o al revés, de manera que desaparecen las cantidades añadidas, que deben ser pequeñas frente a las que había inicialmente de ácido o de sal.

### Importancia de los medios tamponados

La utilización de disoluciones amortiguadoras para obtener medios tamponados es muy importante, ya que hay multitud de reacciones químicas que únicamente se producen en un estrecho intervalo de pH. Usando disoluciones amortiguadoras se pueden tamponar medios prácticamente en todo el intervalo de pH.

Las disoluciones amortiguadoras son muy importantes en Bioquímica, ya que la mayor parte de los líquidos de los organismos tienen un pH característico, al estar regulados por varios sistemas. Por ejemplo, el pH de la sangre es 7,35 y sus variaciones normales son inferiores a 0,1 unidades, siendo fatal un cambio de pH de 0,4 unidades, la saliva tiene un pH de 6,9; la bilis 7,7; el jugo pancreático 8,3; etc.



## 8.1 El pH de las disoluciones reguladoras

Vas a tomar como ejemplo el tampon ácido acético-acetato. La concentración del ácido es  $c_a$  y la de la sal, acetato de sodio, es  $c_s$ . Hay que considerar las reacciones de disociación del ácido acético y de disolución del acetato de sodio (ésta se produce totalmente al ser una sal soluble).

<b>Disociación parcial del ácido</b>	$\text{CH}_3\text{COOH}$	+	$\text{H}_2\text{O}$	$\leftrightarrow$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}^+$
<b>Concentraciones iniciales</b>	$c_a$				$c_s$		$10^{-7}$
<b>Concentraciones en el equilibrio</b>	$c_a - x \approx c_a$				$c_s + x \approx c_s$		$x + 10^{-7} \approx x$

Debido a que la sal produce iones acetato, el equilibrio de ionización del ácido se desplaza a la izquierda, de acuerdo con el principio de Le Chatelier (se conoce como **efecto de ión común**, y es muy habitual en equilibrios en disolución), con lo que **el ácido acético se ioniza todavía menos que en agua pura**.

Para calcular el pH de una disolución tampon hay que considerar que la concentración de acetato en el equilibrio se debe a la disociación de la sal y casi nada a la del ácido, mientras que la concentración de acético es prácticamente la inicial del ácido, por lo que:

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(c_s + x)(x + 10^{-7})}{(c_a - x)} \approx \frac{c_s}{c_a} x$$

Es importante que te des cuenta de que debes resolver el equilibrio exactamente igual que en cualquier otro caso. Fíjate en que si  $c_a$  y  $c_s$  son iguales, entonces  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ , independientemente de los valores de  $c_a$  y  $c_s$ .

Aunque no es estrictamente necesaria, se suele utilizar la expresión siguiente:

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] \approx K_a \frac{c_a}{c_s} \Rightarrow \text{pH} \approx \text{p}K_a + \log \frac{c_s}{c_a}$$

## 9. El pH de las mezclas

Es muy frecuente tener que calcular el pH de una mezcla de ácidos, bases o sales. A veces, en un recipiente hay mezclados dos ácidos, o un ácido y una base, o un ácido y una sal, o dos sales, etc. Además, los ácidos pueden ser fuertes o débiles, y los iones de las sales hidrolizarse o no. Como puedes ver, hay una gran cantidad de casos posibles.

Sin embargo, el análisis que hay que hacer para calcular el pH es bastante lógico y sencillo.



1. **Analiza si hay reacción o no** la hay (solamente se produce la neutralización al mezclar ácido y base), determinando la composición final tras la reacción (tienes que calcular la cantidad de sustancia de sal formada, los posibles excesos de ácido o de base y el volumen total de disolución). Hay tres casos posibles.

- a) no sobra ácido ni base (al final solamente hay sal, que puede hidrolizarse o no).
- b) sobra ácido (al final, hay sal, que puede hidrolizarse o no, y ácido).
- c) sobra base (al final, hay sal, que puede hidrolizarse o no, y base).

2. **Determina el tipo de mezcla de la que hay que calcular el pH** (por ejemplo, sal que no se hidroliza, o sal que se hidroliza con exceso de ácido, o mezcla amortiguadora, etc).

3. **Plantea los equilibrios ácido-base que se producen**, y mira si puedes realizar aproximaciones que simplifiquen la situación (por ejemplo, en la mezcla de un ácido fuerte y uno débil, se puede despreciar el débil a efectos de calcular el pH).

Si los ácidos o las bases que hay son débiles, te puedes encontrar con tres casos posibles:

- a) ácido o base débiles (equilibrio de ionización del ácido o la base).
- b) sal de ácido o base débiles: equilibrio de hidrólisis para formar el ácido o la base débiles.
- c) mezcla de ácido o base débiles con su sal (mezcla amortiguadora): equilibrio de ionización del ácido o la base débiles.

## 10. Volumetrías ácido-base

### El análisis cuantitativo

El trabajo más frecuente en todos los laboratorios químicos consiste en la realización de análisis cualitativos (¿qué sustancias hay en una muestra?) y cuantitativos (¿cuánto hay de cada una de ellas?). El análisis cuantitativo determina las cantidades de sustancias químicas expresadas como **pureza de muestras** o **concentración de disoluciones**. Por ejemplo, determinar el % de un determinado metal contenido en un mineral, el % de ácido acético en un vinagre, la concentración de cloro en el agua, etc.

Si la muestra es sólida, caso muy habitual, lo más práctico es disolverla en agua, normalmente por reacción con ácidos, y llevar la disolución hasta un volumen perfectamente determinado, para aplicar posteriormente a esa disolución técnicas experimentales con objeto de determinar su concentración.

De entre esas técnicas (métodos ópticos, eléctricos, gravimetrías y volumetrías), solamente vas a trabajar con las **volumetrías** o **valoraciones volumétricas**, que consisten en medir volúmenes de dos disoluciones, una de ellas de concentración conocida, para determinar la concentración de la otra.

### Valoraciones volumétricas

Los métodos volumétricos son los más sencillos, y, además, el material necesario es barato. Fíjate en que se usa un soporte con una pinza de bureta, una bureta y un erlenmeyer (además, hace falta una pipeta para medir con precisión el volumen de disolución que se añade al erlenmeyer). Con un trabajo adecuado por parte del experimentador se consiguen errores menores del 1%.

Las reacciones químicas en una valoración volumétrica tienen que ser rápidas y se debe determinar con facilidad el punto final de la reacción, en el que la reacción se ha completado. Las reacciones de neutralización ácido-base cumplen estas tres características.

En las volumetrías se dispone de dos disoluciones, de forma que un volumen determinado de la disolución de concentración desconocida (25 ml generalmente) se coloca en el erlenmeyer, y se llena la bureta con la disolución valorante, de concentración conocida. También se puede colocar la disolución de concentración conocida en el erlenmeyer y la de concentración a determinar en la bureta.

Se va añadiendo disolución desde la bureta hasta que se observa el final de la reacción, por medio del cambio de color del indicador. En ese momento, se lee el volumen añadido de disolución, según la escala de la bureta.

### Realización de una volumetría ácido-base

En primer lugar, se toma una cierta cantidad de la disolución problema a valorar, y se sitúa en un matraz erlenmeyer, junto con unas gotas de indicador. La elección del indicador se hace teniendo en cuenta el ácido y la base que reaccionan, como verás más adelante.

Después se toma disolución del agente valorante de concentración conocida, previamente preparada, y con ella se llena la bureta. El agente valorante será un ácido si el problema a valorar es una base; análogamente, el agente valorante será una base si el problema a valorar es un ácido.

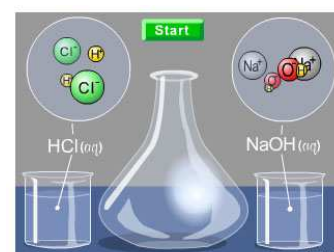
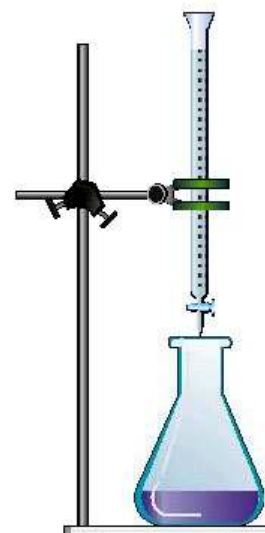
Por último, se va añadiendo poco a poco la disolución de la bureta, agitando el erlenmeyer para lograr una mezcla rápida de ambos reactivos. Esta adición se detiene en el momento del viraje del indicador a un color persistente (punto final de la valoración). Este cambio de color indica que las cantidades puestas a reaccionar han sido las estequiométricas.

## 10.1 La neutralización

Vas a ver una explicación teórica, basada en la teoría de Brønsted-Lowry, del proceso que tiene lugar cuando un ácido reacciona con una base, en la reacción llamada de neutralización.

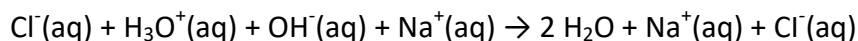
### Reacción entre un ácido fuerte y una base fuerte

Toma como ejemplo de ácido fuerte el ácido clorhídrico,  $\text{HCl}(\text{aq})$ . Ya sabes que en esta disolución acuosa la ionización es completa (los iones presentes son el ión  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ , y el ion cloruro,  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ). A esta disolución se le añaden pequeñas cantidades de una disolución acuosa de hidróxido



de sodio, NaOH(aq) (los iones presentes en la misma son el ion sodio, Na<sup>+</sup>(aq), y el ion hidróxido, OH<sup>-</sup>(aq)).

La reacción que ocurre la puedes escribir de la siguiente forma:



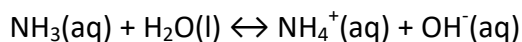
que se puede simplificar como:  $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq}) + \text{OH}^{-}(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$

Esta **reacción es completa**, independientemente de que el ácido o la base sean débiles, ya que su constante de equilibrio es muy grande (es  $10^{14}$  a 25 °C, por ser el proceso inverso de la ionización del agua).

Como vas añadiendo pequeñas cantidades de base fuerte a la disolución de ácido fuerte, la reacción de neutralización es un proceso que tiene lugar mientras existen iones  $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$ . Este proceso deja de producirse cuando los iones  $\text{H}_3\text{O}^{+}(\text{aq})$  han reaccionado completamente. Ello ocurre cuando las cantidades del ácido y de la base están en la relación estequiométrica, que es un mol de cada sustancia en el ejemplo. En ese instante, la situación química que resulta corresponde a la de una disolución acuosa de la sal formada; en este caso, de cloruro de sodio (iones Na<sup>+</sup>(aq) y Cl<sup>-</sup>(aq)).

### Reacción entre un ácido fuerte y una base débil

Como ejemplo de base débil puedes elegir el amoníaco. En disolución acuosa, se establece el equilibrio:



¿Qué ocurre cuando se le añaden pequeñas cantidades de una disolución acuosa de un ácido fuerte, por ejemplo HCl, aunque podría ser cualquier otro?

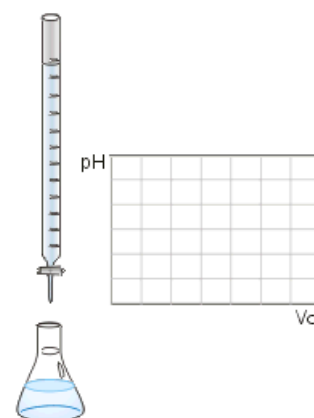
Como se produce la neutralización con los iones  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  que origina el ácido, se van consumiendo los iones hidróxido presentes en la disolución, lo que hace que el equilibrio del amoníaco evolucione hacia la derecha, disociándose un porcentaje mayor de  $\text{NH}_3$ . Conforme se va añadiendo más ácido, se neutraliza más amoníaco, hasta que se consume totalmente.

Es decir, a pesar de ser una base débil, la neutralización se produce de forma total, de manera que el proceso de neutralización se completa cuando las cantidades del ácido y de la base puestos a reaccionar guardan la relación estequiométrica, 1 mol de ácido por cada mol de base en este caso. Lo mismo sucede si reaccionan un ácido débil con una base fuerte; por ejemplo, ácido acético con hidróxido de sodio.

## 10.2 Valoración e indicadores

El problema de una valoración ácido-base consiste en determinar el punto de neutralización o punto en el que el ácido (o la base) neutraliza totalmente a la base (o al ácido). Ese punto también recibe el nombre de punto de equivalencia, pero se trata de una terminología que se recomienda no utilizar.

Recuerda que un indicador ácido-base es un ácido débil, con una constante de acidez  $K_a$  (o una base débil,  $K_b$ ). El cambio neto de color del indicador se conoce como viraje y la banda de pH que corresponde al cambio de color se conoce como **intervalo de viraje**. Debes tener presente que el intervalo de viraje de los indicadores está próximo a su  $pK_a$  o  $pK_b$  y varía aproximadamente en dos unidades ( $\Delta pH = pK_a \pm 1$  ;  $\Delta pH = pK_b \pm 1$  ;  $\Delta pH \approx 2$ ).



El punto de una valoración ácido-base en que el indicador experimenta un cambio de color perceptible y que persiste al menos durante 20 s se denomina **punto final** de la valoración. Es importante elegir el indicador con un punto final lo más próximo posible al punto de neutralización. De esta manera, el cambio de color del indicador se produce, justamente, en el punto de neutralización.

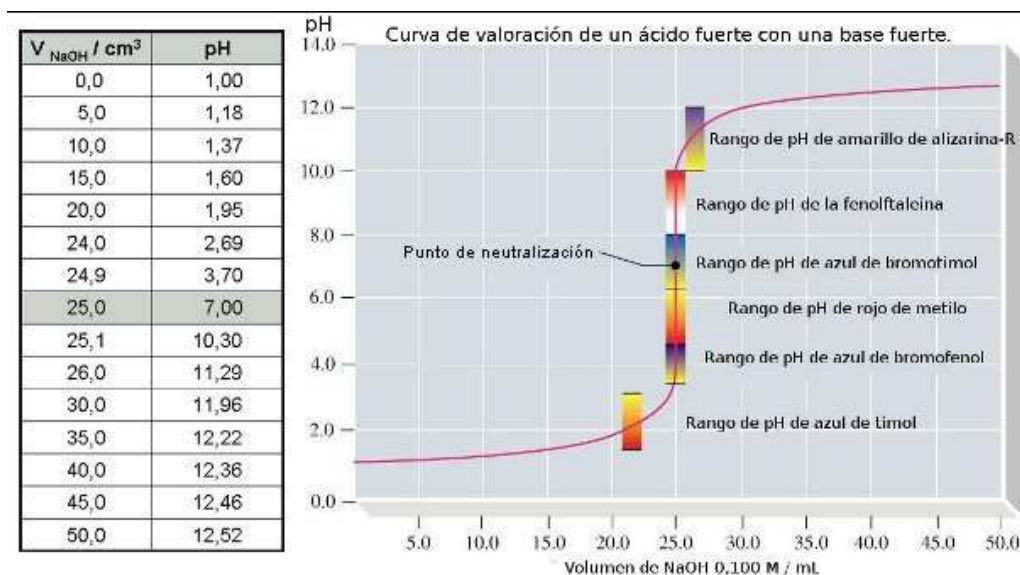
### Los indicadores en la valoración

- Se han de utilizar pequeñas cantidades de indicador, ya que resultan suficientes para detectar el cambio de color 1 o 2 gotas de una disolución alcohólica del indicador al 0,1 %.
- El punto de neutralización de la valoración debe quedar comprendido dentro del intervalo de viraje del indicador, para así evitar los errores debidos a la no coincidencia del punto final con el punto de neutralización.
- Se toma como punto final el primer cambio de color neto detectable que permanezca durante 20 o 30 s.

### Cambio de pH y elección de indicador

Las valoraciones ácido-base tienen su fundamento en el cambio brusco de la concentración de los iones  $H_3O^+$  que se produce en el punto de neutralización.

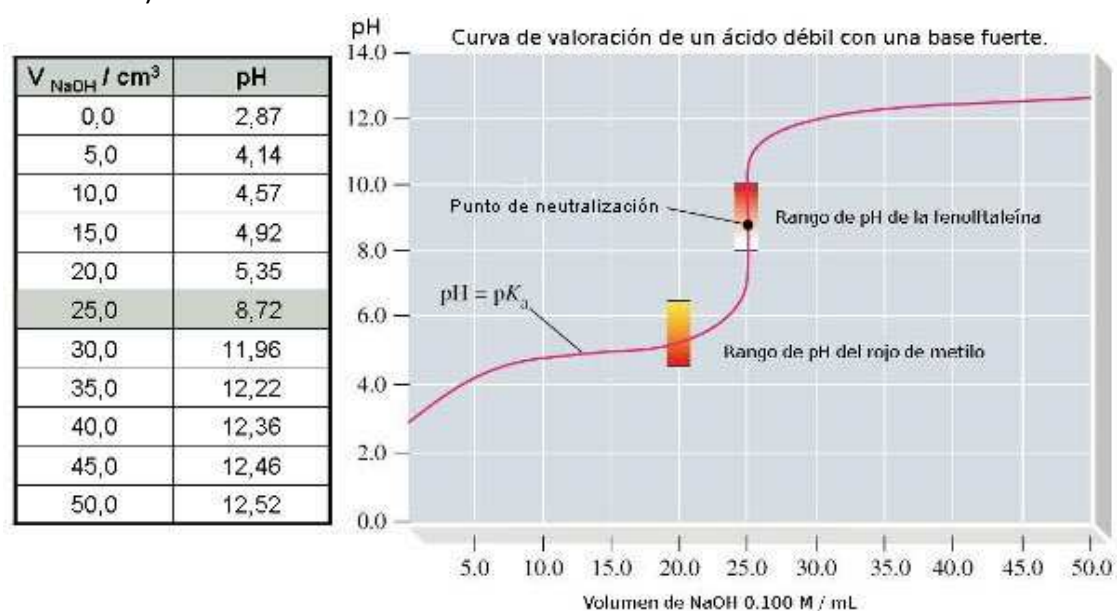
Vamos a ver esto con un ejemplo sencillo: la valoración de  $25\text{ cm}^3$  de una disolución 0,100 M de HCl (en el erlenmeyer) con otra disolución 0,100 M de NaOH (se añade desde la bureta). Fíjate en la imagen siguiente: como la reacción de neutralización se produce mol a mol, la neutralización se producirá con  $25\text{ cm}^3$  de disolución de NaOH 0,100 M.





La concentración inicial de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  es 0,100 M (como es un ácido fuerte, la disociación es total) y, por tanto, su pH es 1,0. Al ir añadiendo disolución de NaOH, se va neutralizando el HCl, pero el pH varía muy poco como se aprecia en la imagen. Así, por ejemplo, cuando se han añadido  $24 \text{ cm}^3$  de disolución de NaOH, es decir, que falta por añadir  $1 \text{ cm}^3$  para llegar al punto de neutralización, se puede calcular que el pH es 2,69, como se indica en la tabla. Incluso, cuando sólo falta por añadir  $0,1 \text{ cm}^3$  de NaOH, el pH es 3,70. En el punto de neutralización el pH es 7. En cuanto se ha añadido  $0,1 \text{ cm}^3$  por exceso de NaOH, el pH es 10,30; y cuando el exceso es de  $1 \text{ cm}^3$ , el pH es 11,29.

Se observa así que **en las proximidades del punto de neutralización se produce un salto de pH** (de unas 7 unidades), que puede ponerse de manifiesto con cualquier indicador ácido-base; por ejemplo, añadiendo unas gotas de disolución de tornasol. Antes del punto de neutralización, la disolución que se está valorando (ácida) tomará color rojo, que virará a azul, nada más pasarlo (disolución básica).



Cuando se valora un ácido débil (como ácido acético) con una base fuerte (NaOH), el salto de pH es menor y, por otra parte, en el punto de neutralización la disolución es ya básica ( $\text{pH} > 7$ ), puesto que se hidroliza el ión acetato. Análogamente, cuando se valora una base débil (amoníaco) con un ácido fuerte (HCl), también es menor el salto de pH y, además, en este caso, la disolución es ácida ( $\text{pH} < 7$ ) en el punto de neutralización, puesto que ahora se hidroliza el ión amonio.

### ¿Cuál es el indicador adecuado?

Hay que prestar atención al elegir el indicador apropiado, ya que su cambio de color debe producirse cuando se realice el salto de pH al llegar al punto de neutralización.

Para ello, hay que **elegir un indicador cuya zona de viraje esté dentro del salto de pH**. Si te fijas en la primera imagen, verás que el azul de timol y el amarillo de alizarina no son adecuados para la valoración de ácido fuerte con base fuerte; a partir de la segunda, puedes deducir que el rojo de metilo no es adecuado, pero la fenolftaleína sí.

Para determinar el punto final de una valoración se puede usar un pHmetro: se deja de añadir disolución desde la bureta cuando se produce un salto de pH apreciable, y así no es necesario utilizar un indicador.

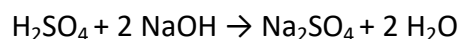
### 10.3 Determinación de concentraciones y purezas

El objetivo de las valoraciones es determinar la **concentración de una disolución**, que puede llevar además a establecer la **pureza de una muestra sólida**.

Desde el punto de vista operativo, se trata simplemente de resolver un problema de estequiometría, teniendo en cuenta las cantidades de sustancia de ácido y de base que reaccionan.

El caso más sencillo, y muy frecuente, se da cuando reacciona un mol de ácido con un mol de base, como sucede con HCl y NaOH. Por tanto,  $n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$ . Las cantidades de sustancia las expresarás como **C V (concentración por volumen)** si se trata de disoluciones, o como **m/M (masa entre masa molar)** si se trata de sólidos.

En otros casos, como sucede al reaccionar el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que producen dos iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  o dos iones  $\text{OH}^-$ , simplemente deberás tenerlo en cuenta: si la reacción es entre NaOH y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la neutralización es:



Por tanto, reaccionan dos moles de hidróxido por cada mol de ácido; es decir,  $n(\text{NaOH}) = 2 n(\text{H}_2\text{SO}_4)$ . También puedes utilizar factores de conversión o bien escribir la proporción de combinación constante para resolver el problema estequiométrico:

$$\frac{1 \text{ mol de } \text{H}_2\text{SO}_4}{2 \text{ mol de } \text{NaOH}}$$

que se lee "1 mol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  reacciona con 2 mol de NaOH".

## 11. Aspectos prácticos

Los ácidos y las bases son sustancias de las que se producen millones de toneladas al año en el mundo, dada la enorme diversidad de usos que tienen en química básica como intermedios en la producción de otras muchas sustancias. Al estudiar el estado de equilibrio ya has visto la síntesis del amoníaco por el método de Haber-Bosch. Al desarrollar la electrolisis en la unidad siguiente, verás cómo se obtiene industrialmente el hidróxido de sodio. La reacción química mediante la que se obtiene el ácido sulfúrico la verás al analizar más adelante la formación de la lluvia ácida.

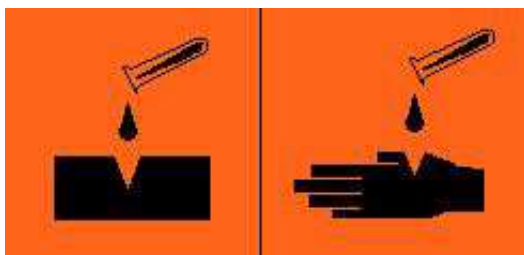


Antes que ver métodos de producción, es más interesante que reconozcas su uso en situaciones muy habituales. Aquí tienes algunas.

El sulfamán todavía se utiliza como **agente de limpieza** en situaciones de suciedad elevada. Se trata de disolución de ácido clorhídrico concentrado, tanto que libera vapores de HCl, muy peligrosos si se respiran directamente.

¿Y los **desatascadores de tuberías**? Si te has fijado en los que se presentan en estado sólido, se trata de escamas o lentejas blancas, que dejan un tacto jabonoso en contacto con la piel (que debes evitar). Se trata de NaOH, y se utiliza como desatascador por el carácter fuertemente exotérmico de su disolución en agua, que reblandece por calentamiento las masas de materia orgánica que atascan las tuberías.

En la **limpieza del cabello** se utilizan champús que la propaganda dice que son ácidos, ya que el pelo y la piel tienen un pH ligeramente ácido, de aproximadamente 5, como ves en la imagen. Los jabones caseros que se utilizaban hace muchos años eran muy básicos, alterando el pH natural de piel y cabello, que se volvía quebradizo. Por esa razón, había costumbre de enjuagar el cabello con agua que llevaba vinagre, que suavizaba el pelo y le devolvía a su pH normal. ¡La sabiduría popular tenía una base química!



Ten en cuenta que los ácidos y bases son **sustancias en general peligrosas**, sobre todo cuando están concentrados, por su alto poder corrosivo, y que hay que tener mucho cuidado con su manejo. Los símbolos de manipulación de sustancias peligrosas incluyen el carácter corrosivo. Si te fijas, lo verás en los camiones que transportan mercancías peligrosas, y también en el etiquetado de productos que tengan esa característica.

### Antiácidos

Las membranas mucosas que revisten el estómago segregan los jugos gástricos, que contienen ácido clorhídrico para ayudar en la digestión de los alimentos.

En circunstancias normales, el jugo gástrico muestra un rango de pH entre 1 y 2 debido al HCl. Un valor tan elevado de acidez cumple múltiples funciones: destruye muchas de las bacterias patógenas contenidas en los alimentos; es el pH óptimo para que las enzimas gástricas (pepsina y renina) muestren su máxima eficacia para hidrolizar las proteínas; solubilizan sustancias que contienen hierro y calcio, etc.

Algunas veces, debido al abuso en la comida, el estómago responde produciendo un exceso de ácido clorhídrico, lo que da lugar a **acidez de estómago**, una sensación de quemazón que suele extenderse desde el estómago al cuello. La causa de este malestar es el paso de jugo gástrico desde el estómago hacia el esófago, que no está preparado para soportar un elevado grado de acidez.

Para aliviar el dolor causado por la acidez de estómago se emplean sustancias básicas llamadas genéricamente **medicamentos antiácidos**, cuya función es neutralizar el exceso de ácido clorhídrico.



Uno de los más utilizados es el  $\text{NaHCO}_3$  (bicarbonato de sodio), aunque no está recomendado para las personas con hipertensión, ya que una concentración alta de iones sodio tiende a aumentar la tensión arterial. Otro de los problemas del bicarbonato es que modifica rápidamente el pH del estómago y provoca un efecto rebote, de manera que el estómago segrega inmediatamente una cantidad mayor de HCl.

El Alka-Seltzer es un antiácido que, además de bicarbonato, contiene ácido cítrico y aspirina. Este antiácido algunas veces es perjudicial, debido a que la aspirina puede ser dañina para las personas con úlceras y otros desarreglos estomacales.

Los antiácidos más empleados actualmente son hidróxidos y sales insolubles de aluminio y magnesio. El más conocido es el Almax, cuyo principio activo es el almagato, un preparado inorgánico cristalino de aluminio-magnesio hidroxicarbonato hidratado, que actúa como un antiácido neutralizando el exceso de ácido y aumentando el pH gástrico.

### El pH de la sangre

El pH de la sangre debe mantenerse entre 7,35 y 7,45, ya que la actividad de las enzimas que catalizan la mayor parte de las reacciones que tienen lugar en la sangre solamente actúan dentro de ese intervalo de pH: variaciones de unas décimas por encima o por debajo pueden producir la muerte.

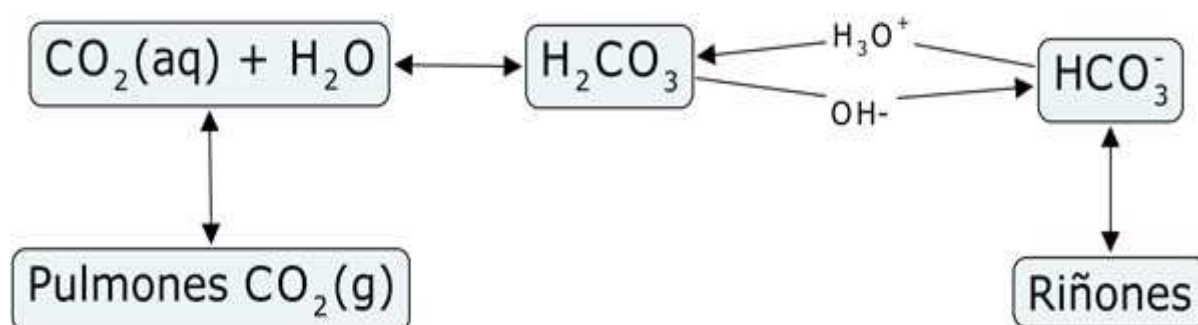
Para conseguir mantener constante el pH, en la sangre hay varios sistemas amortiguadores, siendo el más importante el tampon bicarbonato-ácido carbónico.



El  $\text{H}_2\text{CO}_3$  se descompone en  $\text{CO}_2$  y agua, y el  $\text{CO}_2$  se puede eliminar de la sangre en los pulmones y expulsarlo al respirar.

Cuando aumenta la cantidad de iones hidronio, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, de forma que el exceso de  $\text{CO}_2$  se elimina en los pulmones.

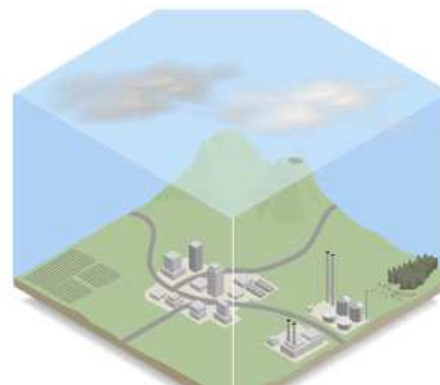
Cuando aumenta la cantidad de iones hidróxido, disminuye la de hidronio y el equilibrio se desplaza a la derecha. El exceso de bicarbonato se elimina a través de los riñones.



## 11.1 La lluvia ácida

La lluvia es ligeramente ácida. Su pH es aproximadamente 5,6 porque contiene, disuelto, dióxido de carbono de la atmósfera, que da lugar a  $\text{H}_2\text{CO}_3$  en disolución. La acidez del agua de lluvia empieza a ser preocupante cuando el pH es inferior a 5,6. Entonces se habla de **lluvia ácida**.

En general, se admite que la acidificación de la lluvia se debe a los óxidos de azufre y de nitrógeno presentes en la atmósfera a consecuencia de los procesos de combustión.



La mayor fuente de óxidos de azufre la constituye la combustión de carbón y petróleo en las centrales que generan electricidad. Ambos combustibles contienen pequeños porcentajes de azufre (1-3 %). Los procesos metalúrgicos constituyen otra fuente principal de óxidos de azufre, ya que la cantidad de dióxido de azufre procedente de fuentes naturales es muy pequeña (erupciones volcánicas). El dióxido de azufre se oxida en la atmósfera a trióxido de azufre que reacciona con las gotas de agua formando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) diluido.

Los óxidos de nitrógeno se generan fundamentalmente cuando se queman combustibles a altas temperaturas, como resultado de la combinación de nitrógeno atmosférico y oxígeno. Los medios de transporte son fuente importante de óxidos de nitrógeno, pero también se producen en los incendios forestales y las quemaduras agrícolas. En el aire, el NO se convierte lentamente en una mezcla de óxidos de nitrógeno, que reacciona con las gotas de agua de lluvia para formar una disolución de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).

Los óxidos de azufre y nitrógeno pueden desplazarse a considerables distancias antes de combinarse con el agua y precipitarse en forma de ácidos, haciendo que el problema creado en unos países sea sufrido también en países vecinos. Así, en Suecia se culpa a Gran Bretaña de la lluvia ácida que padecen y ocurre lo mismo entre Estados Unidos y Canadá.

Las soluciones propuestas están en la línea de reducir las emisiones de estos óxidos. Así, se puede eliminar azufre del petróleo y carbón, o utilizar combustibles de bajo contenido en azufre. También se eliminan los óxidos de azufre producidos en las centrales térmicas, transformándolos en sulfatos. Y ya has visto los catalizadores de los tubos de escape de los automóviles, que transforman el NO otra vez en  $\text{N}_2$ .

